

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

529 378

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028691 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 37/14,
C10G 45/04, 47/02, 49/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002819

(22) Date de dépôt international :
25 septembre 2003 (25.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/12034 27 septembre 2002 (27.09.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : EURE-
CAT S.A. [FR/FR]; Quai Jean Jaurès, Boîte postale 45,
F-07800 La Voulte-sur-Rhône (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
DUFRESNE, Pierre [FR/FR]; 26, rue Florian, F-26000
Valence (FR). LABRUYERE, Franck [FR/FR]; Le
Village, F-07800 Saint Georges Les Bains (FR).

(74) Mandataire : BENOIST, Pierre; Institut Français du pét-
role, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malma-
ison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDIZING HEAT TREATMENT PASSIVATION OF SULPHIDE HYDROTREATMENT CATALYST

(54) Titre : PASSIVATION PAR TRAITEMENT THERMIQUE OXYDANT DE CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT SUL-
FURE

(57) Abstract: The invention concerns a method for ex-situ oxidizing passivation of catalysts for hydrocarbon hydroconversion and
in particular for hydrotreatment, in their sulphide state. Said method consists in contacting the sulphidized catalyst, during a heat
treatment at above 50 °C, with an oxidizing gas stream which may be dry or moist. Said invention for passivating sulphide phases
can also be used for a process operating on a fixed or moving bed, for example a mobile bed process.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de passivation oxydante hors site des catalyseurs pour l'hydroconversion
d'hydrocarbures et notamment d'hydrotraitement, dans leur état sulfurés, procédé dans lequel le catalyseur sulfuré est mis en contact,
lors d'un traitement thermique à plus de 50°C, avec un flux gazeux oxydant qui peut être sec ou humide. Cette invention, pour
la passivation de phases sulfurés, peut être, tout aussi bien mise en oeuvre pour un procédé fonctionnant en lit fixe ou en lit en
mouvement, par exemple en lit mobile.

WO 2004/028691 A2

PASSIVATION PAR TRAITEMENT THERMIQUE OXYDANT DE CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT SULFURE

Les catalyseurs d'hydrotraitement comprenant en général un support oxyde amorphe ou cristallisé (comme par exemple une alumine, une silice, une silice alumine, une zéolithe) sur lequel est déposé au moins un élément des groupes VIII et VI de la classification périodique ou une combinaison de plusieurs éléments issus de ces mêmes groupes comme par exemple les solides désignés $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ doivent être préalablement sulfurés pour leur conférer des performances catalytiques pour l'ensemble des réactions d'hydroconversion des hydrocarbures, et notamment d'hydrotraitement (comme par exemple l'hydrodésulfuration, l'hydrodézotation, la démétallation) et d'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés. Cette étape de sulfuration préalable à l'acte catalytique peut être réalisée de deux manières différentes.

La première, dite sulfuration in situ, qui se caractérise par le fait que le catalyseur sous sa forme oxyde est, tout d'abord, chargé dans le réacteur de conversion d'hydrocarbure pour y être sulfuré. La seconde dite présulfuration hors site (« ex-situ »), comme décrite dans divers brevets de la demanderesse (US-4719195, US-5397756, EP-A 785022) se démarque de la précédente par le fait que la sulfuration ou présulfuration du catalyseur est réalisée dans une unité particulière distincte du réacteur de conversion d'hydrocarbures et notamment localisée loin du lieu d'utilisation du dit catalyseur.

Dans le cadre de cette dernière méthode de sulfuration hors site, les phases sulfures ainsi formées présentent une très grande réactivité vis à vis de l'air ambiant interdisant leur manipulation ultérieure sans un traitement complémentaire visant à limiter cette réactivité. Cette réactivité vis-à-vis des atmosphères oxydantes est décrite par une norme des Nations Unies qui définit deux classes de comportement, à savoir un comportement dit pyrophorique et un comportement dit auto-échauffant.

Le caractère pyrophorique d'un composé se caractérise par une combustion spontanée à la mise sous atmosphère oxydante. Le caractère auto-échauffant se caractérise, par une élévation de température importante résultant d'une oxydation rapide lorsque le produit est chauffé dans certaines conditions à une température de 140°C.

La phase sulfure obtenue à l'issue de ces procédés de présulfuration se révèle auto-échauffante ; pour remédier à ce défaut et pour rendre cette phase passivée, l'art antérieur décrit des méthodes consistant à faire adsorber à cette phase sulfure une certaine quantité d'oxygène. Ces méthodes ont un certain effet, mais parfois insuffisant. Le brevet de l'art antérieur EP 0 707 890 décrit une étape de passivation oxydante d'un catalyseur préalablement sulfuré, sous un flux gazeux contenant moins de 30 % vol d'oxygène soit moins de 30 kPa en pression partielle d'oxygène (de préférence moins de 10 %, de 5 % ou de 1 %), ce traitement étant réalisé à température ambiante. La demande de brevet WO-98/37.963 décrit également une étape de passivation oxydante d'un catalyseur de conversion préalablement sulfuré, sous un flux gazeux contenant 0,25-21 % vol. d'oxygène soit 0,25-21 kPa de pression partielle d'oxygène (de préférence 0,5-1,5 %) et à une température d'au plus 50°C. US 2002 000 394 ou encore "l'article de Louwers et al. vol. 144 N°2, 1993-12, pages 579-596", décrivent également des passivations de catalyseurs mais sans s'attacher à des conditions opératoires susceptibles d'être utilisées à l'échelle industrielle en raffinage ou pétrochimie.

Si les traitements décrits ci-dessus peuvent paraître suffisants pour la manipulation sous air de faible quantité de catalyseur sulfuré et passivé, ils ne permettent pas sans prendre des précautions importantes un chargement sous air des réacteurs des unités d'hydrotraitement du dit catalyseur car le comportement auto-échauffant est encore bien trop marqué. On a donc recherché un procédé qui relève encore la température d'auto-échauffement tout en gardant autant que possible de bonnes performances catalytiques.

Ainsi, la présente invention propose un procédé de passivation par traitement thermique sous un flux gazeux contenant une pression partielle en oxygène, en présence ou non de vapeur d'eau, conférant ainsi au dit catalyseur un comportement non auto-échauffant.

Un avantage important du procédé de la présente invention, qui sera décrit en détail ci-dessous, est le suivant : avec les procédés de l'art antérieur, certes il était possible dans certains cas de manipuler la phase sulfure à l'air ; en revanche, le chargement du catalyseur dans le réacteur en présence d'air pouvait provoquer un échauffement du catalyseur à cause de sa masse importante, et dès lors induire un environnement dangereux. Il était donc vivement déconseillé (bien que certains utilisateurs persistaient à le faire) de procéder à un chargement de catalyseur sous air dans un réacteur, mais il était recommandé pour plus de sûreté d'opérer sous une atmosphère d'azote. Avec le procédé selon l'invention, le chargement sous air d'un réacteur par du catalyseur sous forme phase sulfure devient maintenant possible et sans danger.

Plus précisément, la présente invention concerne la mise en œuvre d'un procédé de passivation, postérieur à la sulfuration hors site du catalyseur, par traitement thermique en présence d'un gaz (ou flux gazeux) contenant de l'oxygène (par exemple provenant d'un air sec ou humide). Ce procédé de passivation peut tout aussi bien être mis en œuvre sur une charge catalytique disposée en lit fixe (tel que dans un réacteur tubulaire) ou sur une charge catalytique disposée dans un lit en mouvement, notamment en lit mobile comme dans par exemple un four rotatif, un four à lit fluide, un four à bande ou un four à lit croulant. Dans l'invention, la phase sulfure est traitée à chaud, c'est-à-dire à une température supérieure à 50°C, ou encore égale ou supérieure à 55°C de préférence d'au plus 120°C ou encore entre 75 et 120°C, par un gaz ayant une pression partielle en oxygène de préférence d'au moins 2 kPa, de préférence au moins 7 kPa. Généralement, la pression partielle est d'au plus ou inférieure à 21,3 kPa. Cela permet d'être en présence d'une phase de moins en moins échauffante.

Comme les exemples le montrent, le procédé peut être réalisé avantageusement en deux étapes, la première avec une pression partielle d'oxygène de préférence supérieure ou égale à 2 kPa, et encore plus préférée d'au moins 7 kPa, la seconde étape avec une pression partielle en oxygène supérieure à celle de la première étape, la seconde étape débutant à la disparition de l'effet exothermique.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, en vue de réduire le comportement auto-échauffant du catalyseur préalablement sulfuré afin de permettre sa manipulation aisée sous air, en particulier lors de leur chargement dans les unités d'hydrotraitement, le dit catalyseur est traité en température sous un flux gazeux humide contenant une pression partielle en oxygène pouvant atteindre de préférence 21,3 kPa et une pression partielle d'eau de préférence égale ou supérieure à 2 kPa et pouvant aller jusqu'à une atmosphère saturée d'eau.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur de référence : sulfuration hors site sans passivation

Un catalyseur d'hydrotraitement contenant 18,9 % poids d'oxyde de molybdène et 4,2 % poids d'oxyde de cobalt déposés sur un support alumine de grande surface spécifique (220 m²/g) est sulfuré à pression atmosphérique par un mélange de composition 60 % volume de sulfure d'hydrogène (H₂S) et 40 % volume d'hydrogène (H₂). La sulfuration du catalyseur

est obtenue en deux étapes, la première étant une phase de montée en température contrôlée (5°C/min), la seconde un palier de 1,5 heures à la température finale de sulfuration de 300°C. Après sulfuration, le catalyseur est refroidi sous flux d'azote jusqu'à la température ambiante. Une partie du produit est transférée sous atmosphère d'azote pour analyse de taux de sulfuration. Le reste est isolé sous azote et sert à la caractérisation du comportement auto-échauffant et à la mesure d'activité en hydrodésulfuration de gasoil .

Le rapport molaire expérimental S/Co+Mo et le taux de sulfuration sont indiqués dans le tableau ci dessous. Le taux de sulfuration est défini comme le rapport entre les ratios molaires S/(Co+Mo) expérimental et S/(Co+Mo) théorique, multiplié par 100, ce rapport théorique correspondant à la transformation totale des oxydes de molybdène MoO₃ et de cobalt CoO en sulfures respectivement MoS₂ et Co₉S₈, est de : $[S/(Co+Mo)]_{theo} = 1,67$.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)
Catalyseur S	1,59	95

Le test d'auto-échauffement est celui défini par la norme UN, qui permet de classer des produits dangereux de la classe 4,2. Un test modifié est aussi utilisé afin d'apporter plus d'information sur la sensibilité du produit caractérisé.

Le test de la norme UN (code IMDG) : un catalyseur est placé dans un cube grillagé de 10 cm d'arête ; au centre de ce cube est introduit un thermocouple qui permet d'enregistrer l'élévation de température du cube de 1 litre rempli de catalyseur. L'ensemble cube et thermocouple est ensuite placé à l'intérieur d'une étuve ventilée sous air préalablement chauffée à 140°C. Pendant 24 heures, les températures de l'étuve et du cube de catalyseur sont enregistrées. Le catalyseur est déclaré auto-échauffant, si sa température, au cours des 24 heures de test, dépasse les 200°C. Il appartient alors à la classe de produits dangereux, classe 4,2, au sous groupe des solides 3190.

Le test modifié, pour déterminer la température d'auto-échauffement, reprend le même mode opératoire si ce n'est que la température de l'étuve varie autour de 140°C par pas de 10°C, jusqu'à ce que la température interne du cube de catalyseur ne dépasse plus les 200°C. A chaque température, c'est un nouveau litre de catalyseur qui est testé. La notion de

température critique d'auto-échauffement (ou TCAE) est définie par la température minimale de l'étuve avant le déclenchement du comportement auto-échauffant du catalyseur caractérisé.

Parallèlement au test d'auto-échauffement, le catalyseur est chargé sous atmosphère d'azote dans le réacteur d'une unité de test d'hydrodésulfuration de gasoil. La mise en régime du catalyseur est obtenue par augmentation progressive de la température de l'ambiante à 350°C, en présence d'un débit de gasoil de 2 litres par litre de catalyseur et par heure, à une pression d'hydrogène de 3 MPa et un débit d'hydrogène exprimé en ratio hydrogène sur huile de 400 l/l. Après 8 heures de stabilisation dans ces conditions, la température est ramenée à 330°C. Après 24 heures de stabilisation, les effluents liquides sont récoltés pendant 15 heures, le taux de soufre résiduel étant mesuré par Fluorescence X et comparé au taux initial du gasoil. Le modèle d'activité utilise une expression mathématique adoptant un ordre de réaction de 1,5. L'activité massique relative (RWA) est exprimée par le ratio entre l'activité du catalyseur testé et celle du même catalyseur oxyde sulfuré en mode in situ par ajout de DMDS (diméthyl disulfure) dans la charge liquide.

Exemple 2 : Passivation oxydante à température ambiante

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante, puis passivé selon la procédure dite de passivation oxydante à température ambiante (20°C). Ce traitement est réalisé en deux étapes. La première étape consiste en un traitement sous flux gazeux sec (air+azote) contenant une pression partielle en oxygène de 7,6 kPa. Le catalyseur est maintenu sous cette pression partielle en oxygène jusqu'à disparition de l'effet exothermique lié à la chimisorption de l'oxygène sur la phase sulfure (mesuré par la baisse de la température). La seconde étape est obtenue en stoppant l'alimentation en gaz diluant (azote) de façon à ce que la pression partielle en oxygène soit celle d'un air sec (21,3 kPa). Le catalyseur est laissé sous ce flux d'air jusqu'à disparition de l'effet exothermique lié à l'interaction de l'oxygène et de la phase sulfure. Après ce traitement de passivation le catalyseur est stocké sous atmosphère d'azote. Une partie de l'échantillon est ensuite prélevée sous azote pour en analyser le taux de sulfuration et la teneur en oxygène fixée pendant le traitement de passivation. Le reliquat est isolé sous cette même atmosphère pour la caractérisation de son comportement auto-échauffant et pour la mesure de son activité en hydrodésulfuration de gasoil.

Le ratio molaire S/Co+Mo, le taux de sulfuration ainsi que la quantité d'oxygène chimisorbée pendant le traitement de passivation sont présentés dans le tableau ci dessous. La quantité d'oxygène chimisorbée est déterminée par la différence entre la perte au feu expérimentale mesurée sur le catalyseur passivé (traitement au four à moufle sous air à 500°C pendant 4 heures) et la perte au feu théorique définie pour un taux de sulfuration identique.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP2	1,59	95	1,6

Le test d'activité sur ce catalyseur dénommé « catalyseur SP2 » utilise le même protocole de test que celui décrit dans l'exemple 1.

10

Exemple 3 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique à moyenne température sous flux oxydant sec

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante. Le catalyseur est ensuite passivé en utilisant le même protocole de passivation que celui utilisé dans l'exemple 2 à l'exception de la température de passivation qui est portée à 50°C. Une fois que le catalyseur est à cette température, le flux d'air/azote sec avec une pression partielle en oxygène de 7,6 kPa est introduit dans l'enceinte réactionnelle. Après disparition de l'effet thermique lié à la chimisorption de l'oxygène sur les phases sulfures, le flux d'azote est coupé et le catalyseur est maintenu uniquement sous flux d'air (pression partielle en oxygène de 21,3 kPa). Il est maintenu sous cette atmosphère jusqu'à ce que la température revienne à 50°C, puis refroidi sous azote jusqu'à température ambiante. Le catalyseur SP3 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2.

25

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP3	1,59	95	1,7

Exemple 4 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant sec à faible pression partielle en oxygène

30

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante, puis réchauffé jusqu'à la

température de 100°C. Un flux gazeux constitué d'un mélange air/azote sec contenant une pression partielle en oxygène de 2,0 kPa est introduit. Le catalyseur est maintenu sous cette atmosphère jusqu'à ce que l'effet exothermique disparaisse totalement et que la température revienne à 100°C. Il est ensuite refroidi sous flux d'azote jusqu'à température ambiante. Le catalyseur SP4 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP4	1,55	93	2,1

Exemple 5 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique à haute température sous flux oxydant sec

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante, puis chauffé jusqu'à la température de 120°C. Un flux gazeux constitué d'un mélange air/azote sec contenant une pression partielle en oxygène de 7,6 kPa est introduit. Après disparition de l'effet thermique, le flux d'azote est coupé et le catalyseur est maintenu uniquement sous flux d'air (pression partielle en oxygène de 21,3 kPa). Il est maintenu sous cette atmosphère jusqu'à ce que la température revienne à 120°C. Il est refroidi sous azote jusqu'à température ambiante. Le catalyseur SP5 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP5	1,37	82	5,5

La valeur du taux de sulfuration est plus faible que celle des catalyseurs précédents, à cause probablement d'un début d'oxydation des phases sulfures en dioxyde de soufre.

Exemple 6 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique sous flux oxydant sec en lit fixe.

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante. Le catalyseur est ensuite passivé en utilisant le même protocole de passivation que celui utilisé dans l'exemple 2 à l'exception de

la température de passivation qui est portée à 100°C. Une fois que le catalyseur est à température de passivation, le flux d'air/azote sec contenant une pression partielle en oxygène de 7,6 kPa est introduit. Après disparition de l'effet thermique lié à la chimisorption de l'oxygène sur les phases sulfures, le flux d'azote est coupé et le catalyseur est maintenu
 5 uniquement sous flux d'air (pression partielle en oxygène de 21,3 kPa). Après disparition de l'effet thermique, le catalyseur est refroidi sous azote jusqu'à température ambiante. Le catalyseur SP6 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP6	1,55	93	3,7

10

Exemple 7 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique sous flux oxydant humide, en lit fixe.

Le protocole de préparation est analogue à celui de l'exemple 6, si ce n'est que l'air sec est
 15 remplacé par de l'air humide. Le mélange gazeux a des pressions partielles en oxygène de 7,6 kPa et en eau de 3,0 kPa. Le catalyseur SP7 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2. La quantité d'eau est déterminée par thermogravimétrie sous azote à 120°C.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	H ₂ O (%pds)
Catalyseur SP7	1,51	91	3,7	1,8

20

Exemple 8 : Passivation d'un catalyseur sulfuré en lit mobile par traitement thermique sous flux oxydant sec

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré dans une unité pilote à tube
 25 rotatif à pression atmosphérique par un mélange H₂S/ H₂ de composition volumique 60/40 à une température de 300°C pendant 3 heures. A la sortie du tube, le catalyseur est stocké dans une enceinte close maintenue sous balayage d'azote. Puis l'unité rotative est purgée sous azote et refroidie à la température de 100°C. Ensuite le catalyseur est à nouveau placé dans la trémie de chargement de l'unité rotative sous atmosphère d'azote. De l'air pur est introduit

dans le four à un débit déterminé de façon à ce que la quantité d'oxygène introduite par unité de masse de catalyseur ne soit pas supérieure à 1,5 fois celle déterminée dans l'exemple 6, soit 200 Nlt/h d'air pour 1 kg/h de catalyseur sulfuré. Le temps de résidence du produit dans le four est de 3 heures à 100°C. Ensuite, un échantillon est prélevé sous azote pour réaliser des analyses selon la même méthodologie que celle utilisée dans l'exemple 1.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP8	1,60	96	4,2

Exemple 9 : Résultats des caractérisations et conclusion

10 Activité en hydrodésulfuration de gasoil, activité massique relative (relative weight activity RWA) et température critique d'auto-échauffement (TCAE) :

Référence	Caractéristique		Activité	RWA (%)	TCAE (°C)
-	Sulfuration in-situ		6,81	100	/
Catalyseur S	Sulfuration ex-situ et pas de passivation		6,68	98	<25
Catalyseur SP2	T=20°C – P _{O2} =7.6kPa	T=20°C – P _{O2} =21.3kPa	7,01	103	75
Catalyseur SP3	T=50°C – P _{O2} =7.6kPa	T=50°C – P _{O2} =21.3kPa	6,74	99	85
Catalyseur SP4	T=100°C – P _{O2} =2.0kPa	-	6,90	101	95
Catalyseur SP5	T=120°C – P _{O2} =7.6kPa	T=120°C – P _{O2} =21.3kPa	6,06	89	145
Catalyseur SP6	T=100°C – P _{O2} =7.6kPa	T=100°C – P _{O2} =21.3kPa	6,78	100	115
Catalyseur SP7	T=100°C – P _{H2O} =3.0kPa - P _{O2} =7.6kPa	T=100°C – P _{H2O} =3.0kPa - P _{O2} =21.3kPa	6,64	98	135
Catalyseur SP8	T=100°C – P _{O2} =21.3kPa lit mobile	-	6,91	101	140

En conclusion, il apparaît qu'un catalyseur sulfuré non passivé ne peut pas être manipulé sous air. La seule passivation oxydante à température ambiante, améliore leur comportement auto-échauffant pour autoriser certaines manipulations du produit sous air. Néanmoins le produit reste sensible et il ne serait pas prudent d'en autoriser le chargement sous air dans de grosses unités d'hydrotraitement. Un traitement thermique (température supérieure à 50°C), pour la passivation oxydante, sous une pression partielle en oxygène de préférence d'au moins 7 kPa est utile pour amoindrir suffisamment ce caractère auto-échauffant. Une valeur considérée comme acceptable pourrait de préférence se situer à partir d'une TCAE de 100°C. Les critères

opérateurs permettant d'améliorer les propriétés d'auto échauffement sont la température, les pressions partielles d'oxygène et d'eau ainsi que le type de procédé. La température doit être suffisamment élevée, au-delà de 50°C, pour modifier en profondeur la phase sulfure. La quantité d'oxygène doit être suffisante, de préférence au-delà de 2,0 kPa, selon les exemples réalisés, même si ces valeurs ne sont pas exhaustives.

D'autre part, le couple température/pression partielle d'oxygène doit être ajusté pour contrôler l'intensité de la réaction d'oxydation. L'exemple 5 montre ainsi que la passivation est très efficace, mais s'effectue au détriment du taux de sulfuration (perte de soufre par volatilisation de dioxyde de soufre) et de l'activité catalytique. Des températures inférieures à 120°C sont donc avantageuses. On rappelle qu'une passivation en deux étapes est souvent judicieuse.

Enfin, l'ajout d'humidité dans le gaz permet encore d'améliorer l'effet passivant ainsi que le passage dans un four à lit mobile plutôt qu'un lit fixe.

D'autre part, il est remarquable de constater que ce nouveau procédé de passivation oxydante en traitement thermique en présence ou non de vapeur d'eau n'altère en rien les performances catalytiques des phases sulfures pour les réactions d'hydrotraitement.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de passivation oxydante hors-site d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures dans lequel ledit catalyseur présulfuré est soumis, à température supérieure à 50 °C, à un traitement par un gaz contenant de l'oxygène moléculaire, et dans lequel la pression partielle en oxygène dans le gaz est d'au moins 2 kPa.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la pression partielle en oxygène dans ledit gaz est d'au moins 7 kPa.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la pression partielle en oxygène dans le dit gaz est d'au plus à 21,3 kPa.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le dit gaz est sec.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le dit gaz est humide.
6. - Procédé selon la revendication 5 dans lequel la pression partielle d'eau est d'au moins 2 kPa.
7. - Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la température de traitement par ledit gaz est comprise entre 75 et 120°C.
8. - Procédé selon l'une des revendications précédentes effectué en deux étapes, la première avec une pression partielle d'oxygène supérieure ou égale à 2 kPa, la seconde étape avec une pression partielle en oxygène supérieure à celle de la première étape, la dite seconde étape débutant à la disparition de l'effet exothermique.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications précédentes appliqué aux catalyseurs d'hydrotraitement.
10. - Procédé selon l'une des revendications précédentes appliqué aux catalyseurs d'hydrogénation.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes mis en œuvre dans le cadre d'un procédé fonctionnant en lit fixe.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes mis en œuvre dans le cadre d'un procédé fonctionnant avec un lit en mouvement.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028691 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 37/14,
C10G 45/04, 47/02, 49/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002819

(22) Date de dépôt international :
25 septembre 2003 (25.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/12034 27 septembre 2002 (27.09.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : EURE-
CAT S.A. [FR/FR]; Quai Jean Jaurès, Boîte postale 45,
F-07800 La Voulte-sur-Rhône (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
DUFRESNE, Pierre [FR/FR]; 26, rue Florian, F-26000
Valence (FR). LABRUYERE, Franck [FR/FR]; Le
Village, F-07800 Saint Georges Les Bains (FR).

(74) Mandataire : BENOIST, Pierre; Institut Français du pét-
role, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malma-
ison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 13 mai 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDIZING HEAT TREATMENT PASSIVATION OF SULPHIDE HYDROTREATMENT CATALYST

(54) Titre : PASSIVATION PAR TRAITEMENT THERMIQUE OXYDANT DE CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT SUL-
FURE

(57) Abstract: The invention concerns a method for ex-situ oxidizing passivation of catalysts for hydrocarbon hydroconversion and
in particular for hydrotreatment, in their sulphide state. Said method consists in contacting the sulphidized catalyst, during a heat
treatment at above 50 °C, with an oxidizing gas stream which may be dry or moist. Said invention for passivating sulphide phases
can also be used for a process operating on a fixed or moving bed, for example a mobile bed process.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de passivation oxydante hors site des catalyseurs pour l'hydroconversion
d'hydrocarbures et notamment d'hydrotraitement, dans leur état sulfurés, procédé dans lequel le catalyseur sulfuré est mis en contact,
lors d'un traitement thermique à plus de 50°C, avec un flux gazeux oxydant qui peut être sec ou humide. Cette invention, pour
la passivation de phases sulfurés, peut être, tout aussi bien mise en oeuvre pour un procédé fonctionnant en lit fixe ou en lit en
mouvement, par exemple en lit mobile.

WO 2004/028691 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/FR 03/02819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J37/14 C10G45/04 C10G47/02 C10G49/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/000394 A1 (EIJSBOUTS SONJA) 3 January 2002 (2002-01-03)	1, 9, 10
Y	claims 1, 27, 28, 30 paragraph '0038! paragraph '0063!	1, 8-10
Y	----- LOUWERS, CRAJÉ, VAN DER KRAAN, GEANTET, PRINS: "the effect of passivation on the activity and structure of sulfided hydrotreating catalysts" JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 144, no. 2, December 1993 (1993-12), pages 579-596, XP002243367 SAN DIEGO page 584, paragraph 2 page 593, paragraph 2 - page 594 ----- -/--	1, 8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2004

Date of mailing of the international search report

19/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/02819

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 707 890 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 24 April 1996 (1996-04-24) cited in the application claim 1 page 3, line 58 - page 4, line 9 -----</p>	1,9,10
A	<p>US 5 922 638 A (BRAHMA NILANJAN ET AL) 13 July 1999 (1999-07-13) claims 1,11,12 column 5, line 66 - column 6, line 5 -----</p>	1,9,10

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002000394	A1	03-01-2002	AU 6217201 A	23-10-2001
			CA 2405814 A1	18-10-2001
			WO 0176740 A1	18-10-2001
			EP 1274507 A1	15-01-2003
EP 0707890	A	24-04-1996	FR 2725381 A1	12-04-1996
			AT 188890 T	15-02-2000
			CA 2160069 A1	08-04-1996
			CN 1129609 A , B	28-08-1996
			DE 69514609 D1	24-02-2000
			DE 69514609 T2	29-06-2000
			EP 0707890 A1	24-04-1996
			JP 8173824 A	09-07-1996
			PT 707890 T	28-04-2000
			RU 2151641 C1	27-06-2000
			SG 42781 A1	17-10-1997
			US 6059956 A	09-05-2000
US 5922638	A	13-07-1999	FR 2749779 A1	19-12-1997
			DE 69724335 D1	02-10-2003
			DE 69724335 T2	19-02-2004
			EP 0812620 A1	17-12-1997
			JP 10057812 A	03-03-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. internationale No
PCT/FR 03/02819

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J37/14 C10G45/04 C10G47/02 C10G49/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/000394 A1 (EIJSBOUTS SONJA) 3 janvier 2002 (2002-01-03)	1,9,10
Y	revendications 1,27,28,30 alinéa '0038! alinéa '0063!	1,8-10
Y	----- LOUWERS, CRAJÉ, VAN DER KRAAN, GEANTET, PRINS: "the effect of passivation on the activity and structure of sulfided hydrotreating catalysts" JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 144, no. 2, décembre 1993 (1993-12), pages 579-596, XP002243367 SAN DIEGO page 584, alinéa 2 page 593, alinéa 2 - page 594 ----- -/-	1,8-10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

internationale No
PCT/FR 03/02819

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 707 890 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 24 avril 1996 (1996-04-24) cité dans la demande revendication 1 page 3, ligne 58 - page 4, ligne 9 -----	1,9,10
A	US 5 922 638 A (BRAHMA NILANJAN ET AL) 13 juillet 1999 (1999-07-13) revendications 1,11,12 colonne 5, ligne 66 - colonne 6, ligne 5 -----	1,9,10

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002000394	A1	03-01-2002	AU 6217201 A	23-10-2001
			CA 2405814 A1	18-10-2001
			WO 0176740 A1	18-10-2001
			EP 1274507 A1	15-01-2003
EP 0707890	A	24-04-1996	FR 2725381 A1	12-04-1996
			AT 188890 T	15-02-2000
			CA 2160069 A1	08-04-1996
			CN 1129609 A , B	28-08-1996
			DE 69514609 D1	24-02-2000
			DE 69514609 T2	29-06-2000
			EP 0707890 A1	24-04-1996
			JP 8173824 A	09-07-1996
			PT 707890 T	28-04-2000
			RU 2151641 C1	27-06-2000
			SG 42781 A1	17-10-1997
			US 6059956 A	09-05-2000
US 5922638	A	13-07-1999	FR 2749779 A1	19-12-1997
			DE 69724335 D1	02-10-2003
			DE 69724335 T2	19-02-2004
			EP 0812620 A1	17-12-1997
			JP 10057812 A	03-03-1998